



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 05 697 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 23 C 16/44
C 23 C 16/24

②① Aktenzeichen: 199 05 697.8
②② Anmeldetag: 11. 2. 1999
④③ Offenlegungstag: 17. 8. 2000

DE 199 05 697 A 1

⑦① Anmelder:
Göbel, Roland, Dipl.-Phys. Dr., 07749 Jena, DE

⑦② Erfinder:
gleich Anmelder

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Erzeugung von Haftsichten auf Oberflächen

⑤⑦ Haftfeste SiO_x-Schichten auf den Oberflächen von Metallen, Keramik, Glas und Kunststoffen werden durch Be-flammen mit einem Brenngas-Gemisch erzeugt, das 0,1 bis 1,9 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 1,0 Ge-wichtsprozent, einer siliziumorganischen Verbindung ent-hält. Die so erzeugten Haftsichten sind die Basis für ha-ftfeste, feuchtestabile und hydrolysebeständige Ver-bunde mit Klebstoffen, Lacken und anderen polymeren Beschichtungen.

DE 199 05 697 A 1

Beschreibung

Zum haftfesten Verbinden von Materialoberflächen mit Klebstoffen, Lacken und anderen polymeren Beschichtungen wurden in den letzten Jahren zahlreiche verschiedene Vorschläge gemacht.

Grundprinzip eines Teils dieser Verfahren ist es, daß in einem ersten Schritt eine silikatische Schicht auf die Oberfläche aufgebracht (Silikatisierung) und in einem zweiten Schritt die silikatisierte Oberfläche mit einem funktionellen Haftsilan behandelt wird (Silanisierung). Dabei stellt dieses Haftsilan, z. B. ein hydrolysiertes Methacrylsäure-3-trimethoxysilylpropylester, das chemische Bindeglied zwischen der anorganischen Silikatschicht und der organischen Klebstoff oder Lackbeschichtung dar. Es kommt dabei einerseits zur Reaktion der Hydroxylgruppen des Haftsilans mit den Oberflächen-Hydroxylgruppen der Silikatschicht (Kondensationsreaktion), wodurch das Haftsilan chemisch an die Silikatschicht gebunden wird, während andererseits durch die funktionelle Gruppe, z. B. durch die Methacrylatgruppe, eine Anbindung an die Polymermatrix der organischen Beschichtung erfolgt. Die bekannten Verfahren unterscheiden sich durch die Methoden des unterschiedlichen Aufbringens der Silikatschicht, während das Aufbringen des Haftsilans bei allen Verfahren nahezu identisch ist.

Die US-PS 4364731 beschreibt ein Verfahren zum Aufbringen einer Siliziumdioxidschicht auf Dentallegierungen durch eine Hochfrequenz-Magnetron-Sputtervorrichtung.

Weiterhin ist in der DD-PS 276453 ein Verfahren beschrieben, bei dem eine Silikat-Chromoxid-Schicht durch eine Sol-Gel-Lösung auf die Metalloberfläche aufgebracht und durch einen nachfolgenden Temperprozeß (320°C, 2-8 min) verfestigt wird.

In der DE-PS 38 02 043 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem die Silikatisierung durch einen Korundstrahlprozeß erfolgt, indem Strahlkorund eine gewisse Menge Siliziumdioxid einer mittleren Partikelgröße < 5 µm zugesetzt wird. Im Aufschlagbereich der Korundteilchen treten dabei örtlich Energiedichten auf, die ausreichend sind, die feinteiligen Silikatpartikel auf die metallische Oberfläche aufzuschmelzen.

Insbesondere in der DE-PS 2 32 429 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem das Aufbringen der Silikatschicht auf Dentallegierungen durch einen Flammenhydrolyseprozeß mittels einer Propan-Luft-Flamme erfolgt. Über die Luftzufuhr, die mittels eines Kompressors erfolgt, wird das gasförmige Alkoxysilan (Tetraethoxysilan) in die Flamme transportiert. In der Flamme erfolgt sowohl die Hydrolyse des Alkoxysilans als auch die weitere Kondensation zu etwa 1 bis 10 nm großen Silikatpartikeln. Werden die zu beschichtenden Metalloberflächen durch die Flamme geführt, gelangen die Silikatpartikel auf die Oberfläche. Sie kondensieren bzw. verschmelzen dort sowohl mit der Metalloberfläche als auch untereinander und bilden so eine fest haftende silikatische Oberflächenschicht.

Ein apparativ vereinfachtes Verfahren der flammenhydrolytischen Oberflächensilikatisierung ist in der DD-PS 256151 beschrieben. Es benötigt jedoch zur Erzeugung fester Schichten den hohen Gehalt von 2% Tetraethoxysilan im Brenngas.

Die beschriebenen bekannten Verfahren sind entweder nicht für alle Materialoberflächen geeignet und/oder sie erfordern einen kostspieligen apparativen Geräte- bzw. Chemikalienaufwand.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein preiswertes Verfahren mit einem hohen technischen Effekt und einem geringen Chemikalienaufwand anzugeben, mit dem es gleichermaßen möglich ist, haftfeste, feuchtestabile

und hydrolysebeständige Verbunde zwischen Metallen, Keramik, Glas und Kunststoffen mit Klebstoffen, Lacken und anderen polymeren Beschichtungen herzustellen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß einem Brenngas eine siliziumorganische Verbindung in einer Menge von 0,1 bis 1,9 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 1,0 Gewichtsprozent, bezogen auf das Brenngas, zugemischt wird und gemeinsam mit dem Brenngas in einer Flamme zur Verbrennung gebracht und auf einer diese Flamme begrenzenden Oberfläche als festhaftende SiO_x-Schicht abgeschieden wird.

Überraschend wurde gefunden, daß mit den erfindungsgemäßen Konzentrationen an siliziumorganischer Verbindung im Brenngas eine deutlich höhere Haftung der SiO_x-Haftschichten auf den beschichteten Oberflächen erreicht werden kann als mit den in der Patentschrift DD 256 151 beschriebenen Oberflächenschichten. Darüber hinaus kann für die praktische Durchführung des Verfahrens der Verbrauch an siliziumorganischer Verbindung bei Anwendung der bevorzugten Konzentrationen auf 50 bis 25% gegenüber dem Stand der Technik gesenkt werden. Neben dem technischen Effekt der erhöhten Haftung der Haftschichten in Verbunden mit Klebstoffen, Lacken und anderen organischen und anorganisch-organischen Polymerbeschichtungen wird dadurch mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein beträchtlicher ökonomischer und umweltschonender Effekt erreicht.

Die Zumischung der siliziumorganischen Verbindung zum Brenngas kann erfindungsgemäß in flüssiger Phase erfolgen. Durch geeignete und an sich bekannte Vorrichtungen für die Verdampfung des siliziumorganohaltigen Brenngas-Gemisches ist zu gewährleisten, daß die Konzentration der siliziumorganischen Verbindung in der Gasphase die erfindungsgemäßen Werte annimmt.

Siliziumorganische Verbindungen der erfindungsgemäßen Art sind Siliziumalkylverbindungen, z. B. Tetramethylsilan, oder Siliziumalkoxyverbindungen, z. B. Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, oder Siliziumalkylalkoxyverbindungen, z. B. Dimethyldimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, oder geeignete Gemische derselben.

Als Brenngas werden erfindungsgemäß Alkane C_nH_{2n+2} mit n = 1 bis 8, vorzugsweise n = 3 bis 5, oder ihre Gemische, z. B. Propan/Butan, verwendet.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Aluminium-Probekörper werden mit Korund gestrahlt (Partikel-Ø: 110 µm, Strahldruck: 3 bar) und anschließend mit einer Propan/Butan-Flamme, der in der Flüssigphase 0,5% Tetramethoxysilan zugesetzt wurde, behandelt. Die Behandlungszeit beträgt 5 sec/cm². Nach Abkühlen der Oberfläche auf Raumtemperatur wird diese mit einer Aminopropylsilan-Lösung bestrichen. Zylinder (Ø 5 mm) aus einer Nichteisenmetall-Legierung werden ebenso vorbehandelt und anschließend mit einem Bisphenol-A-Diglycidylether-Epoxid auf die Aluminium-Probekörper geklebt. Nach Aushärtung des Epoxids wird zur Bestimmung der Haftfestigkeit ein Scherversuch durchgeführt. Die gemessene Scherfestigkeit beträgt 15 MPa.

Vergleichsbeispiel

Mit Korund gestrahlte Aluminium-Probekörper werden ohne erfindungsgemäße Beflammung mit den vorbehandelten Nichteisenmetall-Zylindern verklebt wie in Beispiel 1 beschrieben. Beim Scherversuch wird eine Scherfestigkeit von 4 MPa gemessen.

Vergleichsbeispiel

Gesandstrahlte Aluminium-Probekörper werden gemäß DD 256 151 mit einer Propan/Butan-Flamme behandelt, der in der Flüssigphase 2% Tetramethoxysilan zugesetzt sind. Es wird ansonsten weiter verfahren wie in Beispiel 1 beschrieben. Die im Scherversuch ermittelte Scherfestigkeit beträgt 7 MPa.

zugsweise $n = 3$ bis 5, oder ihre Gemische, z. B. Propan/Butan, verwendet werden.

Beispiel 2

Probekörper aus einer Nichteisenmetall-Legierung werden mit Korund gestrahlt (Partikel- \varnothing : 110 μm , Strahldruck: 3 bar) und anschließend mit einer Propan/Butan-Flamme, der in der Flüssigphase 0,5% Tetramethoxysilan zugesetzt worden war, behandelt. Die Behandlungszeit beträgt 5 sec/cm^2 . Nach Abkühlen der Oberfläche auf Raumtemperatur wird diese mit einer Aminopropylsilan-Lösung bestrichen. Zylinder (\varnothing 5 mm) aus einer Nichteisenmetall-Legierung werden ebenso vorbehandelt und anschließend mit einem Bisphenol-A-Diglycidylether-Epoxids auf die Nichteisenmetall-Probekörper geklebt. Nach Aushärtung des Epoxids werden die verklebten Probekörper in einem Autoklaven unter Wasser 1 Stunde lang auf 138°C erhitzt. Beim anschließend durchgeführten Scherversuch wird eine Scherfestigkeit von 13 MPa ermittelt.

Vergleichsbeispiel

Mit Korund gestrahlte Nichteisenmetall-Probekörper werden ohne erfindungsgemäße Beflammung mit den vorbehandelten Nichteisenmetall-Zylindern verklebt wie in Beispiel 2 beschrieben. Nach der Belastung der Verbundkörper im Autoklaven wird beim Scherversuch eine Scherfestigkeit von 3 MPa gemessen.

Vergleichsbeispiel

Mit Korund gestrahlte Nichteisenmetall-Probekörper werden gemäß DD 256 151 mit einer Propan/Butan-Flamme behandelt, der in der Flüssigphase 2% Tetramethoxysilan zugesetzt sind. Es wird ansonsten weiter verfahren wie in Beispiel 2 beschrieben. Die im Scherversuch ermittelte Scherfestigkeit beträgt 6 MPa.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Haftschichten auf Oberflächen, **dadurch gekennzeichnet**, daß einem Brenngas eine siliziumorganische Verbindung in einer Menge von 0,1 bis 1,9 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 1,0 Gewichtsprozent, bezogen auf das Brenngas, zugemischt wird und gemeinsam mit dem Brenngas in einer Flamme zur Verbrennung gebracht und dabei auf einer diese Flamme begrenzenden Oberfläche als festhaftende SiO_x -Schicht abgeschieden wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zumischung der siliziumorganischen Verbindung zum Brenngas in flüssiger Phase erfolgt.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als siliziumorganische Verbindung Siliziumalkylverbindungen, z. B. Tetramethylsilan, oder Siliziumalkoxyverbindungen, z. B. Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, oder Siliziumalkylalkoxyverbindungen, z. B. Dimethyldimethoxysilan, Vinyltrichthoxysilan, oder geeignete Gemische verwendet werden.
4. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Brenngas Alkane $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, mit $n = 1$ bis 8, vor-

- Leerseite -

D2

Translation of DE 199 05 697 A1

Applicant: Roland Göbel

Title: Process for producing adhesion layers on surfaces

5

Abstract:

Adhesive SiO_x layers on the surfaces of metals, ceramic, glass and plastic materials are produced by flame treatment with a combustible gas mixture containing from 0.1 to 1.9% by weight, preferably from 0.5 to 10 1.0% by weight, of a silico-organic compound. The adhesion layers produced in that way are the basis for firmly adhering, hydrolysis-resistant composites which are stable in respect of moisture, with adhesives, lacquers and other polymeric coatings.

15 Description

In recent years numerous different proposals have been put forward for joining material surfaces to adhesives, lacquers and other polymeric coatings, with a high level of adhesive strength.

The basic principle of some of those processes is that, in a first step, 20 a silicate layer is applied to the surface (silicatisation) and in a second step, the silicatised surface is treated with a functional adhesive silane (silanisation). In that case that adhesive silane, for example a hydrolysed methacrylic acid-3-trimethoxysilylpropylester represents the chemical bonding member between the inorganic silicate layer and the organic 25 adhesive or lacquer coating. That involves on the one hand a reaction on the part of the hydroxyl groups of the adhesive silane with the surface hydroxyl groups of the silicate layer (condensation reaction), whereby the adhesive silane is chemically bound to the silicate layer, while on the other hand the functional group, for example the methacrylate group, involves 30 bonding to the polymer matrix of the organic coating. The known processes differ by virtue of the methods of differently applying the silicate layer while application of the adhesive silane is almost identical in all processes.

US patent specification No 4 364 731 describes a process for applying a silicon dioxide layer to dental alloys by a high frequency 35 magnetron sputtering apparatus.

In addition DD patent specification No 276453 describes a process in which a silicate chromium oxide layer is applied by a sol-gel solution to a metal surface and solidified by a subsequent heat treatment process (320°C, 2-8 minutes).

5 German patent specification No 38 02 043 describes a process in which silicatisation is effected by a corundum blasting process, by a certain amount of silicon dioxide of an average particle size $< 5 \mu\text{m}$ being added to blasting corundum. In that case, in the corundum particle impact region, energy densities locally occur, which are sufficient to fuse the finely divided
10 silicate particles on to the metal surface.

In particular German patent specification No 2 32 429 describes a process in which application of the silicate layer to dental alloys is effected by a flame hydrolysis process by means of a propane-air flame. The gaseous alkoxy silane (tetraethoxy silane) is transported into the flame by
15 way of the air feed effected by means of a compressor. In the flame, both hydrolysis of the alkoxy silane and also further condensation to about 1 to 10 nm silicate particles takes place in the flame. If the metal surfaces to be coated are passed through the flame, the silicate particles pass on to the surface. They there condense or fuse both with the metal surface and also
20 with each other and thus form a firmly adhering silicate surface layer.

A process for flame-hydrolytic surface silicatisation, which is very simple in terms of apparatus, is described in DD patent specification No 256 151. However it requires the high content of 2% tetraethoxy silane in the combustible gas, for producing firm layers.

25 The described known processes are either not suitable for all material surfaces or they require costly apparatus equipment or chemicals expenditure.

The object of the invention is therefore to provide an inexpensive process having a high level of technical effect and involving a low level of
30 chemicals expenditure, with which it is equally possible to produce firmly adhering, moisture-stable and hydrolysis-resistant bonds between metals, ceramic, glass and plastic materials with adhesives, lacquers and other polymeric coatings.

According to the invention that object is attained in that a silico-organic compound is added to a combustible gas in an amount of from 0.1 to 1.9% by weight, preferably from 0.5 to 1.0% by weight, with respect to the combustible gas, and caused to burn jointly with the combustible gas in a flame, and deposited in the form of a firmly adhering SiO_x layer on a surface delimiting that flame.

It was surprisingly found that a markedly higher level of adhesion of the SiO_x adhesion layers on the coated surfaces can be achieved with the levels of concentration according to the invention of silico-organic compound in the combustible gas, than with the surface layers described in DD No 256 151. In addition, for practical implementation of the process, the consumption of silico-organic compound when using the preferred concentrations can be reduced to 50 to 25%, in comparison with the state of the art. Besides the technical effect of enhanced adhesion of the adhesion layers in composites with adhesives, lacquers and other organic and inorganic-organic polymeric coatings, that achieves a considerable economic and environmentally friendly effect, with the process according to the invention.

In accordance with the invention the operation of adding the silico-organic compound to the combustible gas can be effected in a fluid phase. Suitable and per se known apparatuses for evaporation of the silico-organo-bearing combustible gas mixture makes it possible to ensure that the concentration of the silico-organic compound in the gaseous phase assumes the values according to the invention.

Silico-organic compounds of the kind according to the invention are silicon alkyl compounds, for example tetramethyl silane, or silicon alkoxy compounds, for example tetramethoxy silane, tetraethoxy silane, or silicon alkyl alkoxy compounds, for example dimethyldimethoxy silane, vinyl triethoxy silane, or suitable mixtures.

In accordance with the invention the combustible gas used is alkanes $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ with $n = 1$ to 8, preferably $n = 3$ to 5, or mixtures thereof, for example propane/butane.

Embodiments

Example 1

Aluminium test bodies are blasted with corundum (particle Ø: 110 µm, blasting pressure: 3 bars) and then treated with a propane/butane flame to which 0.5% of tetramethoxy silane was added in the fluid phase.

5 The treatment time is 5 sec/cm³. After cooling of the surface to ambient temperature, it is coated with an aminopropyl silane solution. Cylinders (Ø 5 mm) of a non-ferrous metal alloy are likewise pre-treated and then stuck with a bisphenol-A-diglycidyl ether epoxy to the aluminium test bodies.

10 After hardening of the epoxy a shearing test is carried out to determine the adhesion strength. The measured shearing strength is 15 MPa.

Comparative example

Aluminium test bodies blasted with corundum are adhesively joined without flame treatment according to the invention to the pre-treated non-

15 ferrous metal cylinders, as described in Example 1. A shearing strength of 4 MPa is measured in the shearing test.

Comparative example

Sand-blasted aluminium test bodies are treated in accordance with

20 DD 256 151 with a propane/butane flame to which 2% of tetramethoxy silane is added in the fluid phase. Further procedure is otherwise as described in Example 1. The shearing strength ascertained in the shearing test is 7 MPa.

25 Example 2

Test bodies of a non-ferrous metal alloy are blasted with corundum (particle Ø: 110 µm, blasting pressure: 3 bars) and then treated with a propane/butane flame to which 0.5% of tetramethoxy silane had been added in the fluid phase. The treatment time is 5 sec/cm³. After cooling of

30 the surface to ambient temperature it is coated with an aminopropyl silane solution. Cylinders (Ø 5 mm) of a non-ferrous metal alloy are likewise pre-treated and then fixed on the non-ferrous metal test bodies with a bisphenol-A-diglycidylether epoxy. After hardening of the epoxy the glued

test bodies are heated in an autoclave under water for 1 hour at 138°C. A shearing strength of 13 MPa is found in the shearing test which is subsequently carried out.

Comparative example

- 5 Corundum-blasted non-ferrous test bodies adhesively joined without flame treatment according to the invention to the pre-treated non-ferrous metal cylinders, as described in Example 2. A shearing strength of 3 MPa is measured in the shearing test after the composite bodies have been treated in an autoclave.

10

Comparative example

- Corundum-blasted non-ferrous metal test bodies are treated in accordance with DD 256 151 with a propane/butane flame to which 2% of tetramethoxy silane is added in the fluid phase. Further procedure is otherwise as described in Example 2. The shearing strength ascertained in the shearing test is 6 MPa.

CLAIMS

- 20 1. A process for producing adhesion layers on surfaces characterised in that a silico-organic compound in an amount of from 0.1 to 1.9% by weight, preferably from 0.5 to 1.0% by weight, is added to a combustible gas, with respect to the combustible gas, and caused to burn jointly with the combustible gas in a flame and in that operation is deposited as a
25 firmly adhering SiO_x layer on a surface delimiting said flame.

2. A process according to point 1 characterised in that the operation of adding the silico-organic compound to the combustible gas is effected in the fluid phase.

30

3. A process according to point 1 characterised in that the silico-organic compound used is silicon alkyl compounds, for example tetramethyl silane, or silicon alkoxy compounds, for example tetramethoxy silane,

tetraethoxy silane, or silicon alkyl alkoxy compounds, for example dimethyldimethoxy silane, vinyl triethoxy silane or suitable mixtures.

4. A process according to point 1 characterised in that the
5 combustible gas used is alkanes C_nH_{2n+2} , with $n = 1$ to 8, preferably $n = 3$ to 5, or mixtures thereof, for example propane/butane.